

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

拒絶引用S 00 P 5214 E⁰¹

AUSLEGESCHRIFT 1134 063

F 32127 IVb/120

ANMELDETAG: 15. SEPTEMBER 1960

BEKANNTMACHUNG
 DER ANMELDUNG
 UND AUSGABE DER
 AUSLEGESCHRIFT:

2. AUGUST 1962

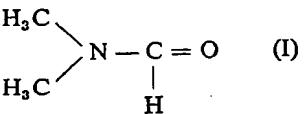
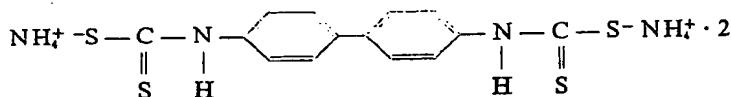
1

Bei der Umsetzung eines primären aromatischen Amins mit Schwefelkohlenstoff und Ammonium- bzw. Alkalihydroxyd erhält man bekanntlich die Ammonium- bzw. Alkalosalze der entsprechenden Dithiocarbaminsäuren. In der Reihe der aromatischen Monoamine verläuft diese Reaktion im allgemeinen recht glatt (Houben-Weyl, »Methoden der organischen Chemie« 4. Auflage, Bd. 9, S. 824ff.).

Aromatische Diamine, z. B. 1,4-Diaminonaphthalin und 1,4-Diaminobenzol, bereiten bei der genannten Umsetzung Schwierigkeiten, weil zumeist schon das Monodithiocarbamat in den üblichen Lösungsmitteln durch seine Schwerlöslichkeit einer weiteren Reaktion entzogen wird (vgl. deutsche Patentschrift 700 436). In den erhaltenen Produkten befinden sich größere Anteile dieser unerwünschten, schwierig abtrennbarer Monoverbindungen. Von Benzidin wird in zahlreichen Lösungsmitteln, wie Methanol, Aceton und Pyridin, fast nur das Monodithiocarbamat erhalten.

Da auch eine Reinigung der erhaltenen Produkte durch Umkristallisation wegen ihrer thermischen Unbeständigkeit, wenn überhaupt, dann zumeist nur unter großen Verlusten möglich ist, erwiesen sich die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von reinen Aryl-bis-dithiocarbamaten als wenig geeignet.

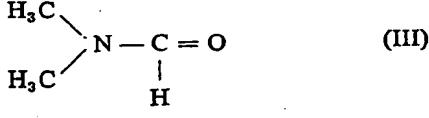
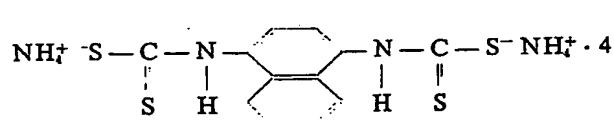
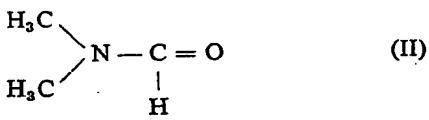
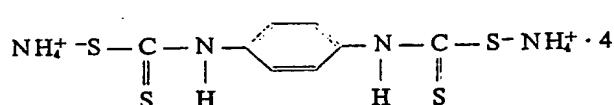
Es wurde nun gefunden, daß man Aryl-bis-dithiocarbamate in der Weise herstellen kann, daß man aromatische primäre Diamine in Dimethylformamid



während die entsprechenden Salze der Phenyl-bis-dithiocarbamsäure-(1,4) (II) und Naphthyl-bis-

lös, mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff umsetzt, die so erhaltenen Ammoniumsalze der Aryl-bis-dithiocarbamsäuren in an sich bekannter Weise isoliert und gegebenenfalls in andere Basensalze überführt. In der Regel enthalten die schön kristallisierten Salze in ihrem Kristallgitter Dimethylformamid.

Das Diammoniumsalz der Diphenyl-bis-dithiocarbamsäure-(4,4') kristallisiert z. B. mit 2 Mol Kristalldimethylformamid (I)



Als Ausgangsstoffe kommen Diamine von aromatischen Verbindungen mit einem oder mehreren Ringen in Betracht, wobei die einzelnen Ringe einfach

oder über Alkylengruppen aneinander gebunden oder anelliert sind. Als typische Vertreter seien z. B. die Phenyl- und Naphthylendiamine, Benzidine und

ähnliche Verbindungen sowie Verbindungen vom Typ der Diamino-diphenylmethane genannt.

Zur Ausführung des Verfahrens gemäß der Erfindung verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man das aromatische primäre Diamin in Dimethylformamid löst, Ammoniak, gegebenenfalls in wäßriger Lösung, zugibt und mit Schwefelkohlenstoff umsetzt. Zur Erzielung einer möglichst vollständigen Umsetzung müssen je 2 Mol Ammoniak und 2 Mol Schwefelkohlenstoff pro Mol Diamin zur Anwendung kommen. Vorteilhaft wendet man diese Reaktionspartner im Überschuß an; im allgemeinen wird man aus wirtschaftlichen Gründen etwa 2 bis 6 Mol Ammoniak und 2 bis 3 Mol Schwefelkohlenstoff pro Mol Diamin einsetzen. Die Temperatur kann in weiten Grenzen variiert werden. Mit Rücksicht auf die eingangs erwähnte thermische Labilität von Thiocarbamaten wird man jedoch bevorzugt bei niederen Temperaturen arbeiten, vorzugsweise bei Raumtemperatur, da ein Ausfallen der Monodithiocarbamate aus der Reaktionslösung nicht zu befürchten ist.

Die Ammoniumsalze der Bis-dithiocarbamate kristallisieren meist direkt aus dem Reaktionsgemisch aus und werden nach bekannten Methoden isoliert. Die Reinheit der erhaltenen Salze zeigt sich unter anderem z. B. an ihrer guten Löslichkeit in Wasser. Die nach bisher bekannten Verfahren erhaltenen Produkte lösen sich infolge der Verunreinigungen an Monodithiocarbamaten dagegen nur teilweise. Die erhaltenen Ammoniumsalze lassen sich gegebenenfalls nach bekannten Verfahren in andere Basensalze überführen. Die Verfahrensprodukte können z. B. als Pflanzenschutzmittel, Vulkanisationsbeschleuniger oder als Zwischenprodukte zur Gewinnung von aromatischen Disenfölen, die als Wurmmittel Bedeutung bekommen haben, verwendet werden.

Beispiel 1

Diammoniumsalz der Phenylen-bis-dithiocarbaminsäure-(1,4)

108 g (1 Mol) Phenylendiamin-(1,4) werden in 2500 ml Dimethylformamid gelöst. Darauf gibt man 272 ml einer 25%igen wäßrigen Ammoniaklösung (4 Mol) zu und kühlt auf +8°C ab. Unter Rühren werden 170 ml (3 Mol) Schwefelkohlenstoff im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Die Reaktions- und Kristallisationswärme wird durch ein Eisenwasserbad so abgeführt, daß die Temperatur im Reaktionsgemisch 25°C nicht übersteigt. Die Kristallisation beginnt etwa, wenn die Hälfte der Schwefelkohlenstoffmenge zugetropft ist. Nach Zugabe des Schwefelkohlenstoffs röhrt man 1 Stunde unter Eisswasserkühlung, darauf noch 4 Stunden bis zur Beendigung der Kristallisation ohne Kühlung.

Die hellgelben, keilförmigen, meist zu Aggregaten vereinigten Kristalle werden auf einer Porzellannutsche gesammelt und mit Aceton von anhaftender Mutterlauge befreit. Bei der Kristallisation werden 4 Mol Dimethylformamid/Mol im Gitter aufgenommen.

Die Ausbeute an lufttrockenem Diammoniumsalz der Phenylen-bis-dithiocarbaminsäure-(1,4) beträgt 573 g (= 97,5% der Theorie).

Die Kristalle lösen sich bei 20°C klar in 6 Teilen Wasser und schmelzen bei 102 bis 104°C.

Analyse: $C_8H_{14}N_4S_4 \cdot 4C_3H_7NO$
($C_{20}H_{42}N_8O_4S_4$ 586,840).
Berechnet.. C 40,93, H 7,21, N 19,10, S 21,85%;
gefunden .. C 40,70, H 7,40, N 19,92, S 21,56%.

Beispiel 2

Diammoniumsalz der Naphthylen-bis-dithiocarbaminsäure-(1,4)

5 In 200 ml Dimethylformamid werden 25,6 g (0,1 Mol) 1,4-Diaminonaphthalin-sulfat und 50 ml einer 25%igen wäßrigen Ammoniaklösung unter Rühren eingetragen. Nach etwa 30 Minuten trennt man die Lösung von ausgeschiedenen Ammonsulfatkristallen ab. Die Kristalle werden mit 20 ml Dimethylformamid ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit vereinigt man mit der Lösung. Nach Zugabe von 17 ml Schwefelkohlenstoff kristallisiert alsbald das Dimethylformamid-Addukt vom Diammoniumsalz der Naphthylen-bis-dithiocarbaminsäure-(1,4) (4 Mol/Mol) in Form hellgelber, rechteckiger Plättchen aus. Während der Reaktion soll die Temperatur 25°C nicht überschreiten. Nach etwa 3 Stunden ist die Kristallisation beendet. Die isolierte Substanz wird mit Aceton nachgewaschen. Die Kristalle zeigen bei 97 bis 98°C starkes Sintern. Oberhalb dieser Temperatur tritt langsam Zersetzung ein.

Die Ausbeute an lufttrockener Substanz beträgt 54,0 g (= 85% der Theorie). Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 20°C 1 g in 4,6 ml Wasser.

Analyse:

$C_{12}H_{16}N_4S_4 \cdot 4C_3H_7NO$ ($C_{24}H_{44}N_8O_4S_4$ 636,896).
Berechnet.. C 45,26, H 6,96, N 17,60, S 20,13%;
gefunden .. C 45,10, H 7,24, N 17,48, S 20,31%.

Beispiel 3

Diammoniumsalz der Diphenylen-bis-dithiocarbaminsäure-(4,4')

Analog Beispiel 1 werden 18,4 g (0,1 Mol) Benzidin, 27 ml einer 25%igen wäßrigen Ammoniaklösung und 17 ml Schwefelkohlenstoff in 63 ml Dimethylformamid umgesetzt. Als bald beginnt die Kristallisation des Dimethylformamidadduktes in Form weizenkornähnlicher Aggregate. Die hellgelben Kristalle werden nach etwa 5 Stunden abgetrennt und mit Aceton gewaschen.

Ausbeute an lufttrockener Substanz: 47,5 g (92% der Theorie) Schmelzpunkt: 93°C unter Zersetzung.

1 g Diammoniumsalz des Diphenylen-bis-dithiocarbaminsäure-(4,4')-Dimethylformamid-Addukts löst sich in 20 ml Wasser bei 20°C.

Analyse:

$C_{14}H_{18}N_4S_4 \cdot 2C_3H_7NO$ ($C_{20}H_{32}N_8O_4S_4$ 516,744).
Berechnet.. C 46,48, H 6,24, N 16,27, S 24,82%;
gefunden .. C 46,66, H 6,17, N 15,98, S 24,54%.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Aryl-bis-dithiocarbamaten, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische primäre Diamine in Dimethylformamid löst, mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff umsetzt, die so erhaltenen Ammoniumsalze der Aryl-bis-dithiocarbaminsäuren in an sich bekannter Weise isoliert und gegebenenfalls in andere Basensalze überführt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 700 436;
deutsche Auslegeschrift Nr. 1 020 481.